

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/732,803 Confirmation No. 5888
Applicant : Sadayuki KOBAYASHI et al.
Filed : December 11, 2003
TC/A.U. : Unknown
Examiner : Unknown
Dkt. No. : IPE-030
Cust. No. : 20374

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

June 24, 2004

Sir:

A claim to priority under 35 U.S.C. §119 was filed in the United States Patent and Trademark Office on December 11, 2003, on the basis of the following prior foreign applications.

Japanese Patent Application No. 2003-25314, filed January 31, 2003, and Japanese Patent Application No. 2003-25317, filed January 31, 2003.

In support of the claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

U.S. PATENT APPLN. S.N. 10/732,803
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

In the event any fees are required, please charge our Deposit
Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. IPE-030
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

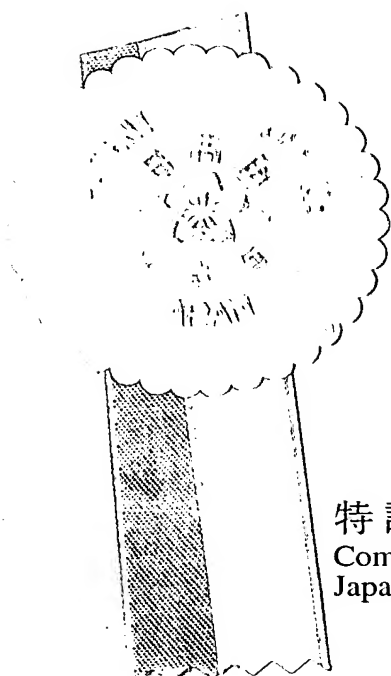
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 5 3 1 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 5 3 1 4]

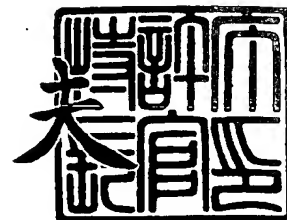
出 願 人 東レ株式会社
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 3 年 1 2 月 2 日

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 51A30390-A

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町 9 番地の 1 東レ株式会社名
古屋事業場内

【氏名】 小林 定之

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町 9 番地の 1 東レ株式会社名
古屋事業場内

【氏名】 熊木 治郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 052-613-5254

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマーアロイフィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 成分の樹脂を含んでなるポリマーアロイよりなるポリマーアロイフィルムであり、該ポリマーアロイフィルム中で前記少なくとも 2 成分の樹脂が構造周期 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の分散構造を形成していることを特徴とするポリマーアロイフィルム。

【請求項 2】 前記ポリマーアロイフィルムにおける両相連続構造または分散構造が、少なくとも 2 成分の樹脂をスピノーダル分解によって相分離させることにより形成されたものである請求項 1 記載のポリマーアロイフィルム。

【請求項 3】 前記ポリマーアロイを構成する樹脂成分のうち、少なくとも 1 成分が結晶性樹脂である請求項 1 ～ 2 いずれか 1 項記載のポリマーアロイフィルム。

【請求項 4】 前記結晶性樹脂がポリエステル樹脂である請求項 3 記載のポリマーアロイフィルム。

【請求項 5】 前記ポリマーアロイがポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を含むものである請求項 1 記載のポリマーアロイフィルム。

【請求項 6】 前記ポリマーアロイフィルムが、溶融混練を経て製造されたものである請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項記載のポリマーアロイフィルム。

【請求項 7】 前記ポリマーアロイフィルムが、溶融混練時の剪断下で相溶させた後、吐出後の非剪断下で相分離させて得られたものである請求項 6 記載のポリマーアロイフィルム。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載のポリマーアロイフィルムを、熱処理しながら延伸した後、さらに熱処理して得られた延伸ポリマーアロイフィルム。

【請求項 9】 該延伸ポリマーアロイフィルム中で少なくとも 2 成分の樹脂が構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の両相連続構造の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の分散構造を形成してしていることを特徴とする、請求項 8 記載の延伸ポリマーアロイフィルム。

【請求項 1 0】少なくとも 2 成分の樹脂を含んでなるポリマーアロイからなるポリマーアロイフィルムをスピノーダル分解により相分離させて、構造周期 0. 0 0 1 ~ 0. 0 1 μ m 未満の両相連続構造、または粒子間距離 0. 0 0 1 ~ 0. 0 1 μ m 未満の分散構造を形成させることを特徴とするポリマーアロイフィルムの製造方法。

【請求項 1 1】少なくとも 2 成分の樹脂を溶融混練することによりスピノーダル分解を誘発することを特徴とする請求項 1 0 記載のポリマーアロイフィルムの製造方法。

【請求項 1 2】溶融混練時の剪断下で少なくとも 2 成分の樹脂を相溶化させ、吐出後の非剪断下で相分離させることを特徴とする請求項 1 1 記載のポリマーアロイフィルムの製造方法。

【請求項 1 3】前記吐出後の非剪断下で所望の構造周期または粒子間距離になるまで相分離させたポリマーアロイを、急冷して構造を固定することを特徴とする請求項 1 2 記載のポリマーアロイフィルムの製造方法。

【請求項 1 4】前記請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれか記載のポリマーアロイフィルムの製造方法でポリマーアロイフィルムを製造した後、該ポリマーアロイフィルムを熱処理しながら延伸し、さらに熱処理することを特徴とする延伸ポリマーアロイフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた機械特性を活かして易成形性フィルムや、優れた規則性を活かして機能性フィルムとして有用に用いることができる、ナノメートルオーダーに構造制御されたポリマーアロイフィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

2 種以上の樹脂を一旦、1 相状態に相溶後、相分離させることによって得られるポリマーアロイとしては、核生成と成長からなるもの、およびスピノーダル分解からなるものが知られている。

【0 0 0 3】

特許文献 1 には、衝撃性の改良を主目的に 2 種の樹脂を相溶後スピノーダル分解させることにより両相連続構造を有するポリマーアロイの製法が記載されている。上記公報は分散相が $1 \mu\text{m}$ より小さい場合に靱性向上をはかり得ることを教示している。同文献には、本文献記載のポリマーアロイの分散径は全く開示されていないが、本発明者らの検討によれば、同公報記載の方法では、分散相の径を小さく制御することは困難であった。ポリマーアロイ中の分散径が大きいと、フィルムとして用いる場合、製膜時の製膜安定性が悪くなり、また透明性にも劣り、さらに延伸時にはボイドが発生し脆くなるなどの問題があることから、より微細に構造制御する方法が要望されていた。

【0 0 0 4】

また特許文献 2 には、特定の温度域で互いに相溶する部分相溶系のポリマーブレンドを相溶状態で熔融紡糸した繊維を、その後熱処理等でスピノーダル分解あるいは核生成と成長により相分解させ、繊維横断面中に $0.001 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の分散構造を形成させたポリマーブレンド繊維が記載されている。しかしながら同法は、熔融紡糸工程における伸張流動場に於いて該構造を形成させるという特殊な方法を採用することにより、繊維についてのみ微分散構造を得るに至ったものである。しかしながら、上記公報には、フィルム製膜工程における剪断場に於いて該構造を形成させ得ることや、さらには該構造を有するフィルムが成形性に優れるフィルムとなることについて、一切言及されておらず、またそれを示唆するものもない。これまでには優れた規則性を有し、かつその構造が微細であり、さらにはその構造が均一に分散した構造を有するフィルムや、その構造を有するフィルムの特性については知られていなかった。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】

特開平 3 - 2 0 3 3 3 号公報（第 3 - 4 頁）

【特許文献 2】

特開平 8 - 1 1 3 8 2 9 号公報（第 5 - 7 頁）

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ナノメートルオーダーに構造制御され、優れた規則性を有する、少なくとも2成分の樹脂からなるポリマーアロイフィルムを提供することをその課題とするものである。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、ナノメートルオーダーに構造制御され、優れた規則性を有するフィルムを提供すべく鋭意検討した結果、ポリマーアロイフィルムにおいて構造周期0.001~0.01 μm 未満の両相連続構造、または分散粒子の粒子間距離0.001~0.01 μm 未満の分散構造に構造制御することにより、優れた機械特性等を有するフィルムとなることを見だし本発明を完成させるにいたった。

【0008】

すなわち本発明は、

(1) 少なくとも2成分の樹脂を含んでなるポリマーアロイよりなるポリマーアロイフィルムであり、該ポリマーアロイフィルム中で前記少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001~0.01 μm 未満の両相連続構造、または粒子間距離0.001~0.01 μm 未満の分散構造を形成していることを特徴とするポリマーアロイフィルム、

(2) 前記ポリマーアロイフィルムにおける両相連続構造または分散構造が、少なくとも2成分の樹脂をスピノーダル分解によって相分離させることにより形成されたものである上記(1)記載のポリマーアロイフィルム、

(3) 前記ポリマーアロイを構成する樹脂成分のうち、少なくとも1成分が結晶性樹脂である上記(1)~(2)いずれか1項記載のポリマーアロイフィルム、

(4) 前記結晶性樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする上記(3)記載のポリマーアロイフィルム、

(5) 前記ポリマーアロイがポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を含むものである上記(1)記載のポリマーアロイフィルム、

(6) 前記ポリマーアロイフィルムが、熔融混練を経て製造されたものである上

記(1)～(5)いずれか1項記載のポリマーアロイフィルム、

(7) 前記ポリマーアロイフィルムが、溶融混練時の剪断下で相溶化させた後、吐出後の非剪断下で相分離させて得られたものである上記(6)記載のポリマーアロイフィルム、

(8) 上記(1)～(7)いずれか1項記載のポリマーアロイフィルムを、熱処理しながら延伸した後、さらに熱処理することにより得られた延伸ポリマーフィルム、

(9) 該延伸ポリマーアロイフィルム中で少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001～1 μ mの両相連続構造の両相連続構造、または粒子間距離0.001～1 μ mの分散構造を形成していることを特徴とする、上記(8)記載のポリマーアロイフィルムであり、

(10) 少なくとも2成分の樹脂を含んでなるポリマーアロイからなるポリマーアロイフィルムをスピノーダル分解により相分離させて、構造周期0.001～0.01 μ m未満の両相連続構造、または粒子間距離0.001～0.01 μ m未満の分散構造を形成させることを特徴とするポリマーアロイフィルムの製造方法、

(11) 少なくとも2成分の樹脂を溶融混練することによりスピノーダル分解を誘発することを特徴とする上記(10)記載のポリマーアロイフィルムの製造方法、

(12) 溶融混練時の剪断下で少なくとも2成分の樹脂を相溶化させ、吐出後の非剪断下で相分離させることを特徴とする上記(11)記載のポリマーアロイフィルムの製造方法、

(13) 前記吐出後の非剪断下で所望の構造周期または粒子間距離になるまで相分離させたポリマーアロイを、急冷して構造を固定することを特徴とする上記(12)記載のポリマーアロイフィルムの製造方法、

(14) 上記(10)～(13)のいずれか記載のポリマーアロイフィルムの製造方法でポリマーアロイフィルムを製造した後、該ポリマーアロイフィルムを熱処理しながら延伸し、さらに熱処理することを特徴とする延伸ポリマーアロイフィルムの製造方法である。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0 0 1 0】

本発明の少なくとも 2 成分の樹脂からなるポリマーアロイよりなるフィルムは、該フィルム中で構造周期 $0.001\ \mu\text{m} \sim 0.01\ \mu\text{m}$ 未満の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001\ \mu\text{m} \sim 0.01\ \mu\text{m}$ 未満の分散構造を有するものである。かかる構造となるポリマーアロイフィルムを得る方法としては、後述のスピンコーダル分解を利用する方法が好ましく、さらには後述の剪断場依存型相溶解・相分解を利用する方法が、構造制御を容易にすることからより好ましく用いられる。

【0 0 1 1】

以下、ポリマーアロイにおける構造制御方法を説明する。一般に、2 成分の樹脂からなるポリマーアロイには、これらの組成に対して、ガラス転移温度以上、熱分解温度以下の実用的な全領域において相溶する相溶系や、逆に全領域で非相溶となる非相溶系や、ある領域で相溶し、別の領域で相分離状態となる、部分相溶系があり、さらにこの部分相溶系には、その相分離状態の条件によってスピノーダル分解によって相分離するものと、核生成と成長によって相分離するものがある。

【0 0 1 2】

さらに 3 成分以上からなるポリマーアロイの場合は、3 成分以上のいずれもが相溶する系、3 成分以上のいずれもが非相溶である系、2 成分以上のある相溶した相と、残りの 1 成分以上の相が非相溶な系、2 成分が部分相溶系で、残りの成分がこの 2 成分からなる部分相溶系に分配される系などがある。本発明で好ましい 3 成分以上からなるポリマーアロイは、2 成分が部分相溶系で、残りの成分がこの 2 成分からなる部分相溶系に分配される系であり、この場合ポリマーアロイの構造は、2 成分からなる部分相溶系の構造で代替できることから、以下 2 成分の樹脂からなるポリマーアロイで代表して説明する。

【0 0 1 3】

スピノーダル分解による相分離とは、異なる 2 成分の樹脂組成および温度に対する相図においてスピノーダル曲線の内側の不安定状態で生じる相分離のことを指し、また核生成と成長による相分離とは、該相図においてバイノーダル曲線の内側であり、かつスピノーダル曲線の外側の準安定状態で生じる相分離のことを指す。

【0014】

かかるスピノーダル曲線とは、組成および温度に対して、異なる 2 成分の樹脂を混合した場合、相溶した場合の自由エネルギーと相溶しない 2 相における自由エネルギーの合計との差 (ΔG_{mix}) を濃度 (ϕ) で二回偏微分したもの ($\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi^2$) が 0 となる曲線のことであり、またスピノーダル曲線の内側では、 $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi^2 < 0$ の不安定状態であり、外側では $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial \phi^2 > 0$ である。

【0015】

またかかるバイノーダル曲線とは、組成および温度に対して、系が相溶する領域と相分離する領域の境界の曲線のことである。

【0016】

ここで本発明における相溶する場合とは、分子レベルで均一に混合している状態のことであり、具体的には異なる 2 成分の樹脂を主成分とする相がいずれも 0.001 μm 以上の相構造を形成していない場合を指し、また、非相溶の場合とは、相溶状態でない場合のことであり、すなわち異なる 2 成分の樹脂を主成分とする相が互いに 0.001 μm 以上の相構造を形成している状態のことを指す。相溶しているか否かは、例えば Polymer Alloys and Blends, Leszek A Utracki, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, P64, に記載の様に、電子顕微鏡、示差走査熱量計 (DSC)、その他種々の方法によって判断することができる。

【0017】

詳細な理論によると、スピノーダル分解では、一旦相溶領域の温度で均一に相溶した混合系の温度を、不安定領域の温度まで急速に変化させた場合、系は共存組成に向けて急速に相分離を開始する。その際濃度は一定の波長に単色化され、構造周期 (Δm) で両分離相が共に連続して規則正しく絡み合った両相連続構造

を形成する。この両相連続構造形成後、その構造周期を一定に保ったまま、両相の濃度差のみが増大する過程をスピノーダル分解の初期過程と呼ぶ。

【0 0 1 8】

さらに上述のスピノーダル分解の初期過程における構造周期 (Λm) は熱力学的に下式のような関係がある。

$$\Lambda m \sim [|T_s - T| / T_s]^{-1/2}$$

(ここで T_s はスピノーダル曲線上の温度)

ここで本発明でいうところの両相連続構造とは、混合する樹脂の両成分がそれぞれ連続相を形成し、互いに三次元的に絡み合った構造を指す。この両相連続構造の模式図は、例えば「ポリマーアロイ 基礎と応用 (第2版) (第10. 1章)」(高分子学会編：東京化学同人) に記載されている。

【0 0 1 9】

スピノーダル分解では、この様な初期過程を経た後、波長の増大と濃度差の増大が同時に生じる中期過程、濃度差が共存組成に達した後、波長の増大が自己相似的に生じる後期過程を経て、最終的には巨視的な2相に分離するまで進行するが、本発明においては、最終的に巨視的な2相に分離する前の所望の構造周期に到達した段階で構造を固定すればよい。また中期過程から後期過程にかける波長の増大過程において、組成や界面張力の影響によっては、片方の相の連続性が途切れ、上述の両相連続構造から分散構造に変化する場合もある。この場合には所望の粒子間距離に到達した段階で構造を固定すればよい。

【0 0 2 0】

ここで本発明でいうところの分散構造とは、片方の樹脂成分が主成分であるマトリックスの中に、もう片方の樹脂成分が主成分である粒子が点在している、いわゆる海島構造のことをさす。

【0 0 2 1】

一方、上述の準安定領域での相分離である核生成と成長では、その初期から海島構造である不規則な分散構造が形成されてしまい、それが成長するため、本発明の様な規則正しく並んだ構造周期 $0.001 \sim 0.01 \mu m$ 未満の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 0.01 \mu m$ 未満の範囲の分散構造を

形成させることは困難である。

【0022】

またこれらの両相連続構造、もしくは分散構造が、スピノーダル分解によって形成されたものかを確認するためには、規則的な周期構造を有しているかを確認することが有効である。これは例えば、透過型電子顕微鏡観察により、両相連続構造が形成されることの確認に加えて、小角X線散乱装置を用いて行う散乱測定において、散乱極大が現れることの確認が有効である。この散乱測定における散乱極大の存在は、ある周期を持った規則正しい相分離構造を持つ証明であり、その周期 Λ_m は、両相連続構造の場合構造周期に対応し、分散構造の場合粒子間距離に対応する。またその値は、散乱光の散乱体内での波長 λ 、散乱極大を与える散乱角 θ_m を用いて次式

$$\Lambda_m = (\lambda / 2) / \sin (\theta_m / 2)$$

により計算することができる。

【0023】

かかるスピノーダル分解を実現させるためには、2成分以上からなる樹脂を相溶状態とした後、スピノーダル曲線の内側の不安定状態とすることが必要である。

【0024】

まずこの2成分以上からなる樹脂で相溶状態を実現する方法としては、共通溶媒に溶解後、この溶液から噴霧乾燥、凍結乾燥、非溶媒物質中の凝固、溶媒蒸発によるフィルム生成等の方法により得られる溶媒キャスト法や、部分相溶系を、相溶条件下で熔融混練することによる熔融混練法が挙げられる。中でも溶媒を用いないドライプロセスである熔融混練による相溶化が、実用上好ましく用いられる。

【0025】

部分相溶系を用いて、熔融混練により相溶化させるには、相溶化の条件を満足させ得る性能を有する限り、通常の単軸押出機、または2軸押出機を用いることができる。また相溶化のための温度は、部分相溶系の樹脂が相溶する条件である必要がある。

【 0 0 2 6 】

次に熔融混練により相溶状態としたポリマーアロイを、スピノーダル曲線の内側の不安定状態として、スピノーダル分解せしめるに際し、不安定状態とするための温度、その他の条件は樹脂の組み合わせによっても異なり、一概にはいえないが、相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより設定することができる。

【 0 0 2 7 】

またスピノーダル分解による構造生成物を固定化する方法としては、急冷等による短時間での相分離相の一方または両方の成分の構造固定や、一方が熱硬化する成分である場合、熱硬化性成分の相が反応によって自由に運動できなくなることを利用した構造固定や、さらに一方が結晶性樹脂である場合、結晶性樹脂相を結晶化によって自由に運動できなくなることを利用した構造固定が挙げられるが、中でも、結晶性樹脂を用いた結晶化による構造固定や、急冷等による構造固定が好ましく用いられる。

【 0 0 2 8 】

さらにポリマーアロイを構成する樹脂成分のうち、少なくとも 1 成分が結晶性樹脂である場合、結晶性樹脂相の結晶化によってポリマーアロイの構造の固定が容易となることに加え、かかるフィルムを延伸した場合、延伸による配向結晶化により機械特性が向上することから少なくとも 1 成分を結晶性樹脂とすることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

ここで本発明でいう結晶性樹脂とは、示差走査熱量計（D S C）にて、結晶融解温度の観測される樹脂であれば特に限定するものでないが、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン・ビニルや、ポリオキシメチレン等を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

上記ポリエステル樹脂としてはジカルボン酸（あるいは、そのエステル形成性誘導体）とジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体、あるいはこれらの混合物が挙げ

られる。

【0031】

上記ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。またジオール成分としては炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオールなど、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0032】

これらの重合体ないしは共重合体の好ましい例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/セバケート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレン(テレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどが挙げられ、なかでもポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/

アジペート)、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどが特に好ましく、最も好ましいのはポリブチレンテレフタレートである。

【0 0 3 3】

また、これらのポリエステル樹脂は o-クロロフェノール溶液を 2 5℃で測定したときの固有粘度が 0. 3 6 ~ 1. 6 0 dl/g、とくに 0. 5 2 ~ 1. 3 5 dl/g の範囲にあるものが機械的特性の点から好適である。

【0 0 3 4】

ここで部分相溶系におけるスピノーダル分解を利用したポリマーアロイフィルムの製法としては、フィルム製膜時において、単軸あるいは 2 軸押出機を用いて熔融混練時の温度において、少なくとも 2 成分の樹脂を一旦相溶解させたポリマーアロイを T ダイから吐出し、吐出後の通常 1 0 ~ 3 0℃の範囲の雰囲気温度で冷却されることによりスピノーダル分解させ、さらにキャストドラムで冷却固化して該スピノーダル分解の構造を固定化しフィルム化する方法や、吐出後の相溶化状態のポリマーアロイをスピノーダル分解する温度条件下に温調された 2 つのロール間で成形するポリッシング方法や、カレンダーリング方法で、スピノーダル分解させ所望の構造周期または粒子間距離を有するフィルムを得る方法等があるが、ここでは特に限定されるものではない。またキャストドラムにキャストする際、熔融樹脂をキャストドラムに密着させるには、静電印加を与える方法、エアナイフを用いる方法、キャストドラムに対向する押さえのドラムを用いる方法等を用いることもできる。またキャストドラムにキャストする場合は、キャストドラムを吐出口直下に設置し、急冷することが好ましい。さらにはフィルム化用の押出機に供給する前に、予め 2 軸押出機を用いて相溶化させその構造を凍結させたペレットを用いることがより好ましい。

【0 0 3 5】

かかる方法により得られたポリマーアロイフィルム中では、少なくとも 2 成分の樹脂が構造周期 0. 0 0 1 ~ 0. 0 1 μ m 未満の両相連続構造、または粒子間距離 0. 0 0 1 ~ 0. 0 1 μ m 未満の分散構造とすることが必要であり、また構造周期 0. 0 0 2 ~ 0. 0 0 8 m の両相連続構造、または粒子間距離 0. 0 0 2

～0.008 μm の分散構造とすることが優れた機械特性を得られることから好ましく、さらには構造周期0.002～0.005 μm の両相連続構造、または粒子間距離0.002～0.005 μm の分散構造とすることがより好ましい。

【0036】

また得られたフィルムを延伸することも可能であり、延伸する方法は、特に制限はなく、逐次2軸延伸、同時2軸延伸でも構わなく、また通常延伸倍率は2～8倍の間、延伸速度は500～5000%/分の間が多く用いられる。さらに延伸時の熱処理温度は、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理する方法が通常好ましく用いられるが、ポリマーアロイが相溶化状態で単一のガラス転移温度を有する場合や、相分離が進行しつつある状態でポリマーアロイ中でのガラス転移温度が、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度間にある場合には、そのポリマーアロイ中のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理することがより好ましい。またポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分として結晶性樹脂を用いる場合、該熱処理温度を結晶性樹脂の昇温結晶化温度以下とすることは、結晶性樹脂の結晶化による延伸の阻害を受けにくくする観点から好ましい。この延伸フィルムは、さらに熱処理することによりその構造を安定化させ用いることが好ましい。この安定化のための熱処理温度は、通常ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理する方法が通常好ましく用いられるが、相分離が進行しつつある状態でポリマーアロイ中でのガラス転移温度が、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度間にある場合、そのポリマーアロイ中のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理することがより好ましい。またこの延伸ポリマーアロイフィルムの構造周期や粒子間距離は、延伸により、増大する。かかる延伸ポリマーアロイフィルム中で少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001～1 μm の両相連続構造、または粒子間距離0.001～1 μm の分散構造とすることが優れた機械特性を得られることから好ましく、さらには構造周期0.001～0.1 μm の両相連続構造、または粒子間距離0.001～0.1 μm の分散構造とすることがフィルムの透明性の

点から好ましい。

【0037】

また部分相溶系におけるスピノーダル分解を利用したポリマーアロイフィルムに用いられる樹脂については、スピノーダル分解により相分離せしめられる少なくとも2成分を組み合わせることにより、得ることができるが、かかる2成分の系は、一般的に、2成分を構成する樹脂の溶解度パラメーターの差が小さくなる様選択することや、いずれか一方の樹脂として分子量の低いものを用いることによって実現される。

【0038】

部分相溶系には、同一組成において低温側で相溶しやすくなる低温相溶型相図を有するものや、逆に高温側で相溶しやすくなる高温相溶型相図を有するものが知られている。この低温相溶型相図における相溶と非相溶の分岐温度で最も低い温度を、下限臨界共溶温度(lower critical solution temperature略してLCST)と呼び、高温相溶型相図における相溶と非相溶の分岐温度で最も高い温度を、上限臨界共溶温度(upper critical solution temperature略してUCST)と呼ぶ。

【0039】

部分相溶系を用いて相溶状態となった2成分以上の樹脂は、低温相溶型相図の場合、LCST以上の温度かつスピノーダル曲線の内側の温度にすることで、また高温相溶型相図の場合、UCST以下の温度かつスピノーダル曲線の内側の温度にすることでスピノーダル分解を行わせることができるが、フィルム製膜においては、押出機中で相溶化したものを吐出し、温度が下がる時にスピノーダル分解させる方が簡便であることから、低温相溶型相図を有する樹脂の組み合わせが好ましい。

【0040】

上記低温相溶型相図を有する樹脂の組み合わせとしては、ポリ塩化ビニルとポリメタクリル酸n-アルキル、ポリ塩化ビニルとポリアクリル酸n-アルキル、ポリビニルフェノールとポリメタクリル酸n-アルキル、ポリジメチルシロキサンとポリスチレン、ポリフッ化ビニリデンとポリメタクリル酸メチル、ポリフッ

化ビニリデンとポリ酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデンとポリアクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンとポリアクリル酸エチル、ポリ酢酸ビニルとポリアクリル酸メチル、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテル、ポリメタクリル酸メチルとスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチルとビニルフェノールースチレン共重合体、ポリ酢酸ビニルとフッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、テトラメチルポリカーボネートとスチレンーメタクリル酸メチル共重合体、テトラメチルポリカーボネートとスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリビニルフェノールとエチレンーメタクリル酸メチル共重合体、ポリビニルフェノールとエチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリ-ε-カプロラクトンとスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリイソプレンとブタジエンービニルエチレン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体とスチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体とスチレンーN-フェニルマレイミド、エチレンー酢酸ビニル共重合体とフッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体などが挙げられる。

【0041】

またこの部分相溶系によるスピノーダル分解の他に、非相溶系においても溶融混練によってスピノーダル分解を誘発すること、例えば溶融混練時等の剪断下で一旦相溶し、非剪断下で再度不安定状態となり相分解するいわゆる剪断場依存型相溶解・相分解によってもスピノーダル分解による相分離が可能であり、この場合においても、部分相溶系の場合と同じくスピノーダル分解様式で分解が進行し規則的な両相連続構造を有する。さらにこの剪断場依存型相溶解・相分解は、スピノーダル曲線が剪断場により変化し、不安定状態領域が拡大するため、スピノーダル曲線が変化しない部分相溶系の温度変化による方法に比べて、その同じ温度変化幅においても実質的な過冷却度 ($|T_s - T|$) が大きくなり、その結果、上述の関係式におけるスピノーダル分解の初期過程における構造周期を小さくすることが容易となるためより好ましく用いられる。

【0042】

ここで相溶化する温度、スピノーダル分解するための温度、その他の条件は樹脂の組み合わせによっても異なり、一概にはいえないが、種々の剪断条件下での

相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより条件を設定することができる。

【0043】

またかかるスピノーダル分解による構造生成物を固定化する方法としては、急冷等による短時間での相分離相の一方または両方の成分の構造固定や、一方が熱硬化する成分である場合、熱硬化性成分の相が反応によって自由に運動できなくなることを利用した構造固定や、さらに一方が結晶性樹脂である場合、結晶性樹脂相を結晶化によって自由に運動できなくなることを利用した構造固定が挙げられるが、中でも、結晶性樹脂を用いた結晶化による構造固定や、急冷等による構造固定が好ましく用いられる。

【0044】

さらにポリマーアロイを構成する樹脂成分のうち、少なくとも1成分が結晶性樹脂である場合、結晶性樹脂相の結晶化によってポリマーアロイの構造の固定が容易となることに加え、かかるフィルムを延伸した場合、延伸による配向結晶化により機械特性が向上することから少なくとも1成分を結晶性樹脂とすることが好ましく、結晶性樹脂の具体例としては、上述の部分相溶系で挙げたものと同様である。

【0045】

ここで剪断場依存型相溶解・相分解におけるスピノーダル分解を利用したポリマーアロイフィルムの製法としては、まず熔融混練時の剪断下により相溶化させる必要があり、これには相溶化する条件を満足させ得る性能を有する限り、通常の単軸押出機、または2軸押出機が用いられるが、中でも高剪断を賦与できるようなスクリュアレンジとした2軸押出機を用いることが好ましい。また上記製膜装置の可塑化工程での相溶化を確実に実現させる方法として、予め2軸押出機で相溶化するのに十分な剪断をかけながら、熔融混練し相溶化させ、吐出後水中などで急冷し相溶化状態で構造を固定させた材料を用いて製膜する方法などが好ましい例として挙げられる。次にこの剪断下で一旦相溶化させたポリマーアロイは、Tダイから吐出後の非剪断下でスピノーダル分解させ、キャストドラムで冷却固化して該スピノーダル分解の構造を固定化しフィルム化する方法や、スピノーダル分解する温度条件下に温調された2つのロール間で成形するポリッシン

グ方法や、カレンダーリング方法で、スピノーダル分解させ所望の構造周期または粒子間距離を有するフィルムを得る方法等があるが、ここでは特に限定されるものではない。またキャストドラムにキャストする際、熔融樹脂をキャストドラムに密着させるには、静電印加を与える方法、エアナイフを用いる方法、キャストドラムに対向する押さえのドラムを用いる方法等を用いることもできる。また、キャストドラムにキャストする場合は、キャストドラムを吐出口直下に設置し、急冷することが好ましい。

【0046】

かかる方法により得られたポリマーアロイフィルム中では、少なくとも2成分の樹脂が構造周期 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の分散構造とすることが必要であり、また構造周期 $0.002 \sim 0.008 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.002 \sim 0.008 \mu\text{m}$ の分散構造とすることが優れた機械特性を得られることから好ましく、さらには構造周期 $0.002 \sim 0.005 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.002 \sim 0.005 \mu\text{m}$ の分散構造とすることがより好ましい。

【0047】

また得られたフィルムを延伸することも可能であり、延伸する方法は、特に制限はなく、逐次2軸延伸、同時2軸延伸でも構わなく、また通常延伸倍率は2～8倍の間、延伸速度は $500 \sim 5000\%$ ／分の間が多く用いられる。さらに延伸時の熱処理温度は、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理する方法が通常好ましく用いられるが、ポリマーアロイが相溶化状態で単一のガラス転移温度を有する場合や、相分解が進行しつつある状態でポリマーアロイ中でのガラス転移温度が、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度間にある場合には、そのポリマーアロイ中のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理することがより好ましい。またポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分として結晶性樹脂を用いる場合、該熱処理温度を結晶性樹脂の昇温結晶化温度以下とすることは、結晶性樹脂の結晶化による延伸の阻害を受けにくくする観点から好ましい。この延伸フィルムは

、さらに熱処理することによりその構造を安定化させ用いることが好ましい。この安定化のための熱処理温度は、通常ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理する方法が通常好ましく用いられるが、相分離が進行しつつある状態でポリマーアロイ中でのガラス転移温度が、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度間にある場合、そのポリマーアロイ中のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理することがより好ましい。またこの延伸ポリマーアロイフィルムは、延伸により、構造周期または粒子間距離を増大させることができ、かかる延伸ポリマーアロイフィルム中で少なくとも2成分の樹脂が構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の分散構造とすることが優れた機械特性を得られることから好ましく、さらには構造周期 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の分散構造とすることがフィルムの透明性の点から好ましい。

【0048】

上記剪断場依存型相溶解・相分解する樹脂の組み合わせとしては、通常非相溶系であっても剪断下で相溶し、非剪断下でスピノーダル分解するような組み合わせであり、例えばポリカーボネートとスチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネートとポリブチレンテレフタレート、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテル、ポリスチレンとポリイソプレン、ポリスチレンとポリフェニルメチルシロキサン、エチレン・酢酸ビニル共重合体と塩素化ポリエチレン、ポリアクリル酸ブチルと塩素化ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチルとスチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリプロピレンと高密度ポリエチレン、ポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレンとエチレン・ポリプロピレン共重合体、ポリプロピレンとスチレン・ブタジエン共重合体、ポリプロピレンとスチレン・ブタジエン共重合体の水添物、ポリカーボネートとスチレン・ブタジエン共重合体、ポリカーボネートとスチレン・ブタジエン共重合体の水添物、ポリブチレンテレフタレートとスチレン・ブタジエン共重合体、ポリブチレンテレフタレートとスチレン・ブタジエン共重合体の水添物などが挙げられ、なかでもポリカーボネートとスチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネー

トとポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンと高密度ポリエチレン、ポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレンとエチレン・ポリプロピレン共重合体が優れた機械特性を有する点で好ましく挙げられる。特にポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を含むポリマーアロイであり、かつ該ポリマーアロイが構造周期 0.001~0.01 μm 未満の両相連続構造、または粒子間距離 0.001~0.01 μm 未満の分散構造を有するポリマーアロイフィルムは優れた強度および靱性を有し、成形性に優れる点で好ましい。

【0049】

また、本発明を構成する 2 成分の樹脂からなるポリマーアロイに、さらにポリマーアロイを構成する成分を含むブロックコポリマーやグラフトコポリマーやランダムコポリマーなどのコポリマーである第 3 成分を添加することは、相分解した相間における界面の自由エネルギーを低下させ、両相連続構造における構造周期や、分散構造における分散粒子間距離の制御を容易にするため好ましく用いられる。この場合通常、かかるコポリマーなどの第 3 成分は、それを除く 2 成分の樹脂からなるポリマーアロイの各相に分配されるため、2 成分の樹脂からなるポリマーアロイ同様に扱うことができる。

【0050】

本発明でのポリマーアロイを構成する樹脂成分の組成については特に制限はないが、2 成分の場合、通常 95 重量% / 5 重量% ~ 5 重量% / 95 重量% の範囲が好ましく用いられ、さらには 90 重量% / 10 重量% ~ 10 重量% / 90 重量% の範囲がより好ましく、特に 75 重量% / 25 重量% ~ 25 重量% / 75 重量% の範囲であれば両相連続構造が比較的得られやすいので好ましく用いられる。

【0051】

なお、本発明のポリマーアロイフィルムには、本発明の目的を損なわない範囲でさらに他の各種の添加剤を含有せしめることもできる。これら他の添加剤としては、例えば、滑剤としての無機粒子および／または架橋有機粒子や、酸化防止剤（リン系、硫黄系など）、紫外線吸収剤、熱安定剤（ヒンダードフェノール系など）、離型剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、染料および顔料を含む着色

剤、抗菌剤等が挙げられる。

【0 0 5 2】

これらの添加剤は、本発明のポリマーアロイを製造する任意の段階で配合することが可能であるが、これらの添加剤を、予めポリマーアロイを構成する樹脂のいずれかに添加したマスターバッチを作製し、それを添加する方法が通常好ましく用いられる。

【0 0 5 3】

本発明におけるポリマーアロイフィルムは、一般にその構成成分の特徴によって様々な利用方法があるが、中でも片方の樹脂として、機械特性に優れる樹脂を用いて靱性を高めた易成形性フィルムや、片方の樹脂として、耐熱性に優れる樹脂を用いて耐熱性を高めた耐熱フィルムや、片方の樹脂に磁性体や触媒等を坦時させ機能性成分を微細分散化させた機能性フィルムに好適に用いることができる。また本発明の構造制御が、可視光の波長以下も可能であることを利用した透明フィルム用途にも好適に用いることができる。

【0 0 5 4】

かかる易成形性フィルムは、例えばインモールドフィルムや、転写箔、各種包装フィルムなどに好適に使用することができる。

【0 0 5 5】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに説明する。

【0 0 5 6】

実施例 1 ～ 5

表 1 記載の組成からなる原料を、押出温度 2 5 0 ℃ に設定し、ニーディングゾーンを 2 箇所有し、スクリュー回転数を 3 0 0 r p m の高速で回転させた 2 軸スクリュー押出機（池貝工業社製 P C M - 3 0 ）に供給し、ダイから吐出後のガットをすぐに氷水中に急冷し、構造を固定した。本ガットはいずれも透明であり、また該ガットをヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて 1 0 万倍に拡大して観察を行ったが、いずれのサンプルについても 0 . 0 0 1 μ m 以上の構造物がみられず相溶

化していることを確認した。このことから、本系は、押出温度 2 5 0 ℃ の押出機中の剪断下で相溶化することがわかる。

【 0 0 5 7 】

尚、本系は L C S T 型相図を有する系であり、押出機の剪断下で相溶領域が拡大したものである。

【 0 0 5 8 】

さらに、上記ダイから吐出後、氷水中に急冷し構造を固定し相溶化した状態のガットを、ストランドカッターに供給し、ペレットを作製した。次にかかるペレットを用いて、再度押出温度 2 5 0 ℃ に設定した先端部に T ダイを有する単軸押出機 (ϕ 3 0 mm) に供給し、フィルム化を行った。尚、フィルム化においては、T ダイの直下 (3 cm) に 2 0 ℃ に温調したハードクロムの鏡面キャストドラムに T ダイの口金から吐出した樹脂をキャストし、8 k V の静電印加を加え、キャストドラムに密着させることにより急冷し構造を固定した。さらに、巻き取り速度が一定となる様、毎分 5 m に設定したロール間を通過後、巻き取りロールにより巻き取ることによりフィルムを得た。得られたフィルムの厚みは 0 . 1 mm であった。また得られたフィルムは透明であったが、ヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて 1 0 万倍に拡大して観察を行ったところ、いずれのサンプルも両相連続構造物、若しくは分散構造物が存在することを確認した。さらに得られたフィルムから別途サンプルを切り出し小角 X 線散乱を用いて測定したところ、いずれのサンプルもピークが観測された。表 1 には該ピーク位置 (θ m) から下式で計算した、構造周期 (Δ m) を記した。なお、分散構造を有する場合の粒子間距離も両相連続構造における構造周期と同じ方法で算出される。

$$\Delta m = (\lambda / 2) / \sin (\theta m / 2)$$

以上のことから、フィルム製膜時において、単軸押出機中の剪断下においても相溶化状態が保たれ、T ダイから吐出後の非剪断下でスピノーダル分解により相分離し、その後急冷することにより構造が固定されたものと考えられる。

【 0 0 5 9 】

次に該フィルムから、長さ×幅×厚み = 5 0 mm × 1 0 mm × 0 . 1 mm のサ

ンプルを切り出し、チャック間距離 2 0 mm、引張速度 1 0 mm／分で測定した引張強度、引張伸びの測定結果を表 1 に記載した。

【0 0 6 0】

次に上記得られたフィルムから 1 0 0 mm 角のサンプルを切り出し、4 辺をクリップで固定し、9 0 ℃ 6 0 秒間予熱後、9 0 ℃ で温調されたオープン内で、延伸速度 2 0 0 0 %／分、延伸倍率 2 倍、および 4 倍で、4 辺のクリップを同時 2 軸延伸となるよう延伸させた。さらにこの延伸フィルムについては、4 辺をアルミ製の枠に固定し、1 8 0 ℃ に温調されたオープン内を 1 5 秒間通過させることによって熱処理を行い、延伸フィルムの構造の安定化を行った。延伸後のサンプルについても、上記同様に小角 X 線散乱から構造周期、及び透過型電子顕微鏡写真から構造の状態を観察した結果を表 1 に記載した。この延伸後のサンプルでは、延伸前と比較し構造周期が増大しており、この延伸時に構造発展がなされたものと考えられる。さらに延伸後得られたフィルムから長さ×幅×厚み＝5 0 mm×1 0 mm×0. 0 3 mm（2 倍延伸）、5 0 mm×1 0 mm×0. 0 1 mm（4 倍延伸）サンプルを切り出し、チャック間距離 2 0 mm、引張速度 1 0 mm／分で測定した引張強度、引張伸びを測定した結果を表 1 に記載した。

【0 0 6 1】

なお、使用樹脂は、以下に示すものを使用した。

P C - 1：芳香族ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製“ユーピロン” S 2 0 0 0、ガラス転移温度 1 5 1 ℃）

P B T - 1：ポリブチレンテレフタレート（東レ（株）製“トレコン” 1 1 0 0 S、ガラス転移温度 3 2 ℃、結晶融解温度 2 2 0 ℃）。

【0 0 6 2】

比較例 1

フルフライト形状のスクリューを有する（ ϕ 4 0 mm）単軸押出機を用いて、スクリュー回転数 5 0 r p m で始めに熔融混練した以外は、実施例 3 と同様に熔融混練し、ダイから吐出後すぐに氷水中に急冷し、構造を固定したガットを得たが、本ガットは濁っており、また該ガットをヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて 1

0 0 0 倍に拡大して観察を行うと、0. 5 μ m以上の不均一な分散構造物が観測された。このことから、本系は、上記押出機中の剪断下で相溶化していないことがわかる。本系についても、実施例 3 と同様にフィルムを作製し機械特性を測定した結果を表 1 に記載した。またさらにこれらのフィルムから、1 0 0 mm角のサンプルを切り出し、4 辺をクリップで固定し、9 0℃ 6 0 秒間予熱後、9 0℃ で温調されたオープン内で、延伸速度 2 0 0 0 % / 分、延伸倍率 2 倍、および 4 倍で、4 辺のクリップを同時 2 軸延伸となるよう延伸させたが、いずれもクリップ部で破断し、延伸することができなかった。

【 0 0 6 3 】

本発明のスピノーダル分解により、特定構造周期の両相連続構造物、若しくは分散構造物を形成したフィルム、及びそれを延伸させたフィルムは、優れた強度および靱性を有することがわかる。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
組成							
樹脂		PC-1 90	PC-1 70	PC-1 50	PC-1 30	PC-1 10	PC-1 50
	(wt%)						
樹脂		PBT-1 10	PBT-1 30	PBT-1 50	PBT-1 70	PBT-1 90	PBT-1 50
	(wt%)						
押出ガット		相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)	非相溶 (白濁)
フィルム	ポリマーアロイ構造						
	ポリマーアロイ構造	分散構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	分散構造 (透明)	分散構造 (白濁)
	構造周期または粒子間距離 (μm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	—
	機械特性						
	引張強度 (MPa)	96	95	90	86	75	58
延伸フィルム (縦2倍×横2倍)	引張伸び (%)	210	290	350	410	420	45
	ポリマーアロイ構造	分散構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	分散構造 (透明)	延伸不可
	構造周期または粒子間距離 (μm)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	—
	機械特性						
	引張強度 (MPa)	97	105	97	91	79	—
延伸フィルム (縦4倍×横4倍)	引張伸び (%)	180	230	250	275	310	—
	ポリマーアロイ構造	分散構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	分散構造 (透明)	延伸不可
	構造周期または粒子間距離 (μm)	0.015	0.015	0.016	0.016	0.015	—
	機械特性						
	引張強度 (MPa)	100	108	106	95	83	—
	引張伸び (%)	150	200	220	240	250	—

【0 0 6 5】

実施例 6 ～ 7

表 2 記載の組成からなる原料を、押出温度 2 4 0 ℃ に設定し、ニーディングゾーンを 2 箇所有し、スクリー回転数を 3 0 0 r p m の高速で回転させた 2 軸スクリー押出機（池貝工業社製 P C M - 3 0 ）に供給し、ダイから吐出後のガットをすぐに氷水中に急冷し、構造を固定した。本ガットはいずれも透明であり、また該ガットをヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて 1 0 万倍に拡大して観察を行ったが、いずれのサンプルについても 0 . 0 0 1 μ m 以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。このことから、本系は、いずれも押出温度 2 4 0 ℃ の押出機中の剪断下で相溶化することがわかる。

【0 0 6 6】

尚、本系は、L C S T 型相図を有する系であり、押出機の剪断下で相溶領域が拡大したものである。

【0 0 6 7】

さらに、上記ダイから吐出後、氷水中に急冷し構造を固定し相溶化した状態のガットを、ストランドカッターに供給し、ペレットを作製した。次にかかるペレットを用いて、再度押出温度 2 5 0 ℃ に設定した先端部に T ダイを有する単軸押出機（ ϕ 3 0 m m ）に供給し、フィルム化を行った。尚、フィルム化においては、T ダイの直下（3 c m ）に 2 0 ℃ に温調したハードクロムの鏡面キャストドラムに T ダイの口金から吐出した樹脂をキャストし、8 k V の静電印加を加え、キャストドラムに密着させることにより急冷し構造を固定した。さらに、巻き取り速度が一定となる様、毎分 5 m に設定したロール間を通過後、巻き取りロールにより巻き取ることによりフィルムを得た。得られたフィルムの厚みは 0 . 5 m m であった。また得られたフィルムは透明であったが、ヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて 1 0 万倍に拡大して観察を行ったところ、いずれのサンプルも両相連続構造物、若しくは分散構造物が存在することを確認した。さらに得られたフィルムから別途サンプルを切り出し小角 X 線散乱を用いて測定したところ、いずれのサ

ンプルもピークが観測された。表 2 には該ピーク位置 (θ_m) から下式で計算した、構造周期 (Λ_m) を記した。なお、分散構造を有する場合の粒子間距離も両相連続構造における構造周期と同じ方法で算出される。

$$\Lambda_m = (\lambda / 2) / \sin (\theta_m / 2)$$

以上のことから、フィルム製膜時において、単軸押出機中の剪断下においても相溶化状態が保たれ、Tダイから吐出後の非剪断下でスピノーダル分解により相分離し、その後急冷することにより構造が固定されたものと考えられる。

【0068】

次に該フィルムから長さ×幅×厚み＝85mm×20mm×0.5mmの短冊状サンプルを切り出し、試験片の片端20mmを保持して試験片が水平になるように片持ち状態で固定し、100、110、120、130、140、150、160℃のオープン中に60分間放置した後、保持した部分と反対側の先端が自重によって垂れ下がった垂直距離を測定した。次にこの各温度での垂れ下がり垂直距離と温度をプロットし各点間を直線で結び、垂れ下がり垂直距離3mmと交差する温度を耐熱温度とし、その値を表2に記載した。

【0069】

なお、使用樹脂は、以下に示すものを使用した。

PC-1：芳香族ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製“ユーピロン”S2000、ガラス転移温度151℃）

AS-1：スチレン-アクリロニトリル共重合体（東レ（株）製“トヨラック”1050B、ガラス転移温度102℃）。

【0070】

比較例 2

フルフライト形状のスクリューを有する（ ϕ 40mm）単軸押出機を用いて、スクリュー回転数50rpmではじめに熔融混練した以外は、実施例7と同様に熔融混練し、ダイから吐出後すぐに氷水中に急冷し、構造を固定したガットを得たが、本ガットは濁っており、また該ガットをヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出したサンプルについて、透過型電子顕微鏡にて1000倍に拡大して観察を行うと、0.5 μ m以上の不均一な分散構造物が観

測された。このことから、本系は、上記押出機中の剪断下で相溶化していないことがわかる。本系についても、実施例 7 と同様にフィルムを作製し耐熱性を測定した結果を表 2 に記載した。

【 0 0 7 1 】

本発明のスピノーダル分解により、特定構造周期の両相連続構造物若しくは分散構造物を形成したフィルムは、優れた耐熱性を有することがわかる。

【 0 0 7 2 】

【表 2】

表 2	実施例 6	実施例 7	比較例 2
組成			
樹脂	PC-1 90	PC-1 70	PC-1 70
樹脂	AS-1 10	AS-1 30	AS-1 30
押出ガット	ポリマーアロイ構造	相溶 (透明)	非相溶 (白濁)
フィルム	ポリマーアロイ構造 構造周期または粒子間距離 (μm) 耐熱性 ヒートサグ試験	両相連続構造 (透明) 0.008	分散構造 (白濁) —
	147	145	120

【0073】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明のポリマーアロイフィルムは、組み合わせる樹脂によって強度および靱性に優れたり、耐熱性に優れたりするなどの特性を有するものであり、この強度および靱性に優れたフィルムは、特に成形性の要求されるフィルム用途に有用に用いることができる。さらには本発明のポリマーアロイフィ

ルムは、規則性に優れる特性も有しており、これを活かして機能性フィルムとしても有用に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ナノメートルオーダーに構造制御され、優れた規則性を有する、少なくとも 2 成分の樹脂からなるポリマーアロイフィルムを提供する。

【解決手段】 少なくとも 2 成分の樹脂からなるポリマーアロイよりなるポリマーアロイフィルムにおいて構造周期 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の分散構造を形成してなることを特徴とするポリマーアロイフィルムおよびその製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 5 3 . 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1 . 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社